

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-132858

(43)Date of publication of application : 28.05.1993

(51)Int.Cl.

D06M 11/63

D06M 11/38

D06M 23/00

(21)Application number : 03-322454

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 11.11.1991

(72)Inventor : TANAKA KOJI
MUTA KAZUTOSHI

(54) HIGHLY MOISTURE ABSORBING AND RELEASING FIBER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a highly moisture absorbing and releasing fiber, having both flame retardancy and antimicrobial properties and capable of withstanding repeated use by introducing a hydrazine cross-linked bond into acrylic fiber with the hydrazine and introducing salt type carboxyl group and amide group into the residual nitrile groups.

CONSTITUTION: Acrylic fiber is treated with hydrazine sulfate, etc., to introduce hydrazine cross-links and increase the nitrogen content to 1-8wt.%. Thereby, cross-linked acrylic fiber is formed and further hydrolyzed with an alkali metallic hydroxide, ammonia, etc., to introduce 1-4.5mmol/g salt type carboxyl groups (Na salt, etc.) into part of the residual nitrile groups and amide group into the remainder to regulate the tensile strength to ≥ 1 g/d, the limit oxygen index to ≥ 24 and the sterilization ratio to $\geq 90\%$. As a result, highly moisture absorbing and releasing fiber having both flame retardancy and antimicrobial properties is obtained. Furthermore, acrylic fiber having sufficiently oriented polymer molecules and ≥ 0.4 dichroism of Congo Red is preferred as the acrylic fiber.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3196855

[Date of registration] 08.06.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-132858

(43) 公開日 平成5年(1993)5月28日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 M 11/63				
11/38				
23/00				
		7199-3B	D 0 6 M 11/00	Z
		7199-3B	7/02	C
審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平3-322454

(22) 出願日 平成3年(1991)11月11日

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 田中 孝二

岡山県岡山市益野町432-9

(72) 発明者 牟田 和利

岡山県岡山市金岡東町3-3-1

(54) 【発明の名称】 高吸放湿性繊維及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 吸湿性と放湿性を有し繰り返し使用に耐え、かつ難燃性と抗菌性をも兼ね備えた高吸放湿性繊維及び該繊維の製造方法を提供する。

【構成】 ヒドラジン架橋による窒素増加量、ニトリル基変性による塩型カルボキシル基及びアミド基量、引張強度、L O I 及び滅菌率を特定に調整したアクリル系繊維であり、ヒドラジン架橋処理、加水分解処理及びカルボキシル基の塩型への転換でなる。

【効果】 難燃性、抗菌性を有しながら、加工性も優れた高い吸放湿性繊維が得られ、繰り返し使用も出来る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヒドラジン架橋による窒素含有量の増加が1.0～8.0重量%である架橋アクリル系繊維であって、残存ニトリル基の1部には1.0～4.5mmol/gの塩型カルボキシル基が 残部にはアミド基が導入されており、1g/d以上の引張り強度、24以上の限界酸素指数及び90%以上の滅菌率を有する高吸放湿性繊維。

【請求項2】 アクリル系繊維にヒドラジン処理により架橋結合を導入して窒素含有量の増加を1.0～8.0重量%の範囲内に調整し、加水分解反応により残存しているニトリル基量の1.0～4.5mmol/gにカルボキシル基を 残部にアミド基を導入し、次いで該カルボキシル基を塩型にすることを特徴とする高吸放湿性繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 水分の吸湿・放湿を可逆的にを行い得て、繰り返し使用にも耐える吸放湿性繊維及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より空気中の湿気を除去する手段として塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、五酸化リン等の吸湿剤が用いられてきたが、これらの吸湿剤は、吸湿量が多く、また吸湿速度も早い、潮解性があるために、吸湿後液化して他を汚染したり、成形し難く、再生が困難である等の欠点がある。

【0003】 又、シリカゲル、ゼオライト、硫酸ナトリウム、活性アルミナ、活性炭等の吸湿剤は、吸湿量が少なく吸湿速度が遅く再生に高温を要する欠点があり、い

【0004】 これらの問題点を解消する方法として、吸水性樹脂と潮解性塩類とを混和して用いる特開昭52-107042号公報及び特開昭63-31522号公報の手段が提案されている。

【0005】 しかし、上記手段により吸湿剤をシート、不織布等の形態で使用するには、該吸湿剤をシート、不織布等に散布し、はさみ込む、包む等の手段を用いるために、該吸湿剤が脱落し易い、吸湿能力が十分得られない、上記形態に加工するには複雑な工程を要する等の問題がある。

【0006】 この問題点を解消する方法として、潮解性塩類を高吸水性繊維に含浸させた特開平1-299624号公報の手段を先に提案したが、この手段により得られた繊維は、編物・織物・不織布等への加工が容易で吸放湿速度が速くさらに、吸湿剤の脱落もない実用性能を備えたものではあるが、繊維表面がヒドロゲルであるため、吸湿すると粘着性を帯び、特に壁紙やふとん綿への適用が困難であること、及び最近社会的ニーズとして高まりつつある難燃性や抗菌性を満たすものではなかつ

た。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、吸湿量が多く、吸放湿速度が速く、しかも取扱が容易で、かつ各種形態に容易に加工し得、吸湿後の形態保持性に優れ、その上容易に再生し得る、難燃性と抗菌性を有する、高吸放湿性繊維及びその製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上述した本発明の目的は、ヒドラジン架橋による窒素含有量の増加が1.0～8.0重量%である架橋アクリル系繊維であって、残存ニトリル基の1部には1.0～4.5mmol/gの塩型カルボキシル基が 残部にはアミド基が導入されており、1g/d以上の引張強度、24以上の限界酸素指数及び90%以上の滅菌率を有する高吸放湿性繊維及び特許請求の範囲第2請求項記載の製造方法により達成される。なお本発明で用いる抗菌性の評価に用いる滅菌率は、後述するシェークフラスコ法に依るものである。

【0009】 本発明は架橋アクリル系繊維であるが、その出発アクリル繊維としてはアクリロニトリル（以下、ANという）を40重量%以上、好ましくは50重量%以上含有するAN系重合体により形成された繊維であり、短繊維、トウ、糸、編織物、不織布等いずれの形態のものでもよく、また、製造工程中途品、廃繊維などでも構わない。AN系重合体は、AN単独重合体、ANと他のモノマーとの共重合体のいずれでも良く、他のモノマーとしては、ハロゲン化ビニル及びハロゲン化ビニリデン；（メタ）アクリル酸エステル；メタリルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸等のスルホン酸含有モノマー及びその塩；（メタ）アクリル酸、イタコン酸等のカルボン酸含有モノマー及びその塩；アクリルアミド、スチレン、酢酸ビニル等のその他のモノマーが挙げられる。

【0010】 該アクリル系繊維に、ヒドラジン架橋を導入する方法としては、窒素含有量の増加が1.0～8.0重量%に調整しうる手段である限り採用出来るが、濃度6～80%、温度50～120℃で1～5時間処理する手段が工業的に好ましい。ここで、窒素含有量の増加とは原料アクリル繊維の窒素含有量とヒドラジン架橋アクリル繊維の窒素含有量との差をいう。

【0011】 なお、窒素含有量の増加が上記下限に満たない場合には、最終的に実用上満足し得る物性の繊維が得られず、また、難燃性、抗菌性が得られない。上限を超えると、最終的に高吸湿性が得られない。ここに使用するヒドラジンとしては、水加ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン、硝酸ヒドラジン、臭素酸ヒドラジン等が例示される。

【0012】 また、加水分解反応により、ヒドラジン架橋されずに残存しているニトリル基を実質的に消失さ

せ、 $1.0 \sim 4.5 \text{ mol/g}$ の塩型カルボキシル基と残部にアミド基を導入する方法としては、アルカリ金属水酸化物、アンモニア等の塩基性水溶液、或いは硝酸、硫酸、塩酸等の鉱酸の水溶液を含浸、または該水溶液中に原料繊維を浸漬した状態で加熱処理する手段が挙げられる。なお、前記架橋結合の導入と同時に加水分解反応を行うことも出来る。ここにおいて、酸で加水分解した場合にはカルボキシル基を塩型に変換する必要がある。

【0013】カルボキシル基を塩型にする方法としては、上述した加水分解繊維を下記に例示する各種の塩型の水酸化物又は塩の水溶液に浸漬し、しかる後水洗、乾燥する方法が好適に用いられる。カルボキシル基の塩型としては、Li, Na, K等のアルカリ金属、Be, Mg, Ca, Ba等のアルカリ土類金属、Cu, Zn, Al, Mn, Ag, Fe, Co, Ni等の他の金属、NH₄、アミン等の有機の陽イオンを挙げることが出来る。

【0014】なお、塩型カルボキシル基が上記下限に満たない場合には高吸放湿性が得られず、また上限を超えると、実用上満足し得る繊維物性が得られない。塩型は2種以上を混合しても良いことは勿論である。

【0015】このようにして引張強度が 1 g/d 以上、好ましくは 1.5 g/d 以上で、吸放湿速度が速く、高吸放湿性の難燃性・抗菌性を兼備する繊維を提供することが出来る。特に高い引張強度を求める場合は、後述するように出発アクリル繊維として、二色性比の高い繊維を選ぶのが良い。

【0016】なお、アクリル系繊維を、ポンプ循環系を備えた容器内に充填し、上記架橋結合の導入、加水分解反応、及び塩の形成の各反応を逐次行なう手段が、装置上、安全性、均一反応性等の諸点から望ましい。かかる装置（ポンプ循環系を備えた容器）の代表例としては、オーバーマイヤー染色機が挙げられる。

【0017】また、実用上問題のない繊維物性と高度の吸放湿性を兼ね備えた繊維を提供するためには、特に下記特性を備えた出発アクリル系繊維を採用することが望ましい。

【0018】即ち、繊維を形成するAN系重合体分子が十分に配向しておりコンゴレッド（以下CRという）二色性比が0.4以上、更に好ましくは0.5以上のアクリル系繊維を採択することが望ましい。なお、CR二色性比は、高分子化学23(252)193(1966)記載の方法に従って求められるものである。

【0019】なお、かかるアクリル系繊維の製造手段に限定はなく、上記CR二色性比が満たされる限り、適宜公知の手段を用いることができるが、中でも全延伸倍率を6倍以上、好ましくは8倍以上とし、かつ工程収縮率を30%以下、好ましくは20%以下とする手段の採用により工業的に有利に所望のアクリル系繊維を作製することが出来る。

【0020】更に、出発アクリル系繊維として、延伸後熱処理前の繊維（AN系重合体の紡糸原液を常法に従って紡糸し、延伸配向され、乾燥緻密化、湿熱緩和処理等の熱処理の施されていない繊維、中でも湿式又は乾/湿式紡糸、延伸後の水膨潤ゲル状繊維：水膨潤度 30～150%）を使用することにより、反応液中への繊維の分散性、繊維中への反応液の浸透性などが改善され、以て架橋結合の導入や加水分解反応が均一かつ速やかに行なわれるので望ましい。言うまでもないが、水膨潤度は乾燥繊維重量規準で表した含有又は付着水分量の百分率である。

【0021】

【作用】本発明に係る高吸放湿性繊維並びに該製造方法が難燃性、抗菌性を有しつつ高吸放湿性を兼ね備える理由は、十分に解明するに至っていないが、概ね次のように考えられる。

【0022】即ち、本発明に係る繊維は、AN系重合体から出発しているが、実質的にニトリル基が消失している所から、ポリマー鎖に結合している側鎖は、ヒドラジンとの反応により生成した窒素を含有する架橋構造と、ニトリル基の加水分解反応により生成した塩型カルボキシル基と考えられる。

【0023】一般に塩型カルボキシル基は吸湿性を有するが、この量のみでは、当該繊維の高吸湿性は得られず、架橋構造にも吸湿性があるであろう。抗菌性は窒素を含有する架橋構造によりもたらされていると推定される。さらに吸湿した状態でべとつき感がないのは高度に架橋されているためであろう。

【0024】また、加工性能を支えているのは、CR二色性比にみられる配向構造に由来するところが大きいであろう。

【0025】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明する。実施例中の部及び百分率は、断りのない限り重量規準で示す。

【0026】なお、塩型カルボキシル基量（ mol/g ）、LOI（限界酸素指数）、吸湿率及び抗菌性は以下の方法により求めた。

【0027】(1) 塩型カルボキシル基量（ mol/g ）

【0028】十分乾燥した供試繊維約1gを精秤し（Xg）、これに200mlの水を加えた後、50℃に加熱しながら1N塩酸水溶液を添加してpH2にし、次いで0.1N苛性ソーダ水溶液で常法に従って滴定曲線を求めた。該滴定曲線からカルボキシル基に消費された苛性ソーダ水溶液消費量（Ycc）を求め、次式によってカルボキシル基量を算出した。

5

$$\text{(カルボキシル基量)} = \frac{0.1Y}{X}$$

【0029】別途、上述のカルボキシル基量測定操作中の1N塩酸水溶液の添加によるpH2への調整をすることなく同様に滴定曲線を求めカルボン酸量を求めた。

【0030】これらの結果から次式により塩型カルボキシル基量を算出した。

$$\text{(塩型カルボキシル基量)} = \text{(カルボキシル基量)} - \text{(カルボン酸量)}$$

【0031】(2) LOI

JIS-K7201の最低酸素指数の測定法に従って行なった。

【0032】(3) 吸湿率(%)

試料繊維約5.0g.を熱風乾燥機で120℃、5時間乾燥して重量を測定する(W1g)。次に試料を温度20℃で所定の恒湿槽に3週間入れておく。このようにして吸湿した試料の重量を測定する(W2g)。以上の測定結果から、次式によって算出した。

$$\text{(吸湿率)} = \frac{W2 - W1}{W1} \times 100$$

【0033】(4) 抗菌性

試験菌を肺炎桿菌とし、抗菌防臭加工製品の加工効果評

6

価試験マニュアル・シェークフラスコ法(繊維製品衛生加工協議会、昭和63年)により試験し、減菌率%で示した。

【0034】

【実施例】

【1】AN90%及びアクリル酸メチル(以下、MAという)10%からなるAN系重合体(30℃ジメチルホルムアミド中での極限粘度 $[\eta]$:1.2)10部を48%のロダンソーダ水溶液90部に溶解した紡糸原液を、常法に従って紡糸、延伸(全延伸倍率;10倍)した後、乾球/湿球=120℃/60℃の雰囲気下で乾燥(工程収縮率14%)して単繊維繊度1.5dの原料繊維I(CR二色性比0.58)を得た。

【0035】原料繊維Iを、表1に示した条件でヒドランジン処理及びNaOH水溶液で処理した後脱水し、水洗、乾燥を行い繊維1~6を得た。得られた繊維の特性値を試験し、表1に示した。

【0036】

【表1】

20

例	繊維 No.	ヒドラジン処理		NaOH処理		窒素 増加量 (%)	Na型カルボ キシル基量 (m mol/g)	吸湿率 (RH65%) (%)	難燃性 (LOI)	引張 強度 (g/d)	抗菌性 滅菌率 (%)
	1	6.4	102	5	90	1.5	4.5	55	28	1.0	90
	2	35	103	5	90	4.2	3.5	42	26	1.5	91
	3	32	109	10	90	7.2	1.0	16	24	1.8	99以上
	4	6.4	102	10	90	0.5	6.0	60	18	0.6	10以下
	5	6.4	102	5	90	0.5	2.0	27	19	1.2	10以下
	6	32	109	5	90	9.0	0.2	8	-	2.0	-

【0037】本発明の繊維1～3は、難燃性と抗菌性と共に、優れた繊維物性を有する高吸湿性の繊維であることが判る。

【0038】これに対して、ヒドラジン処理による窒素増加量の少ない比較例繊維4は高い吸湿性を有するものの抗菌性はなく、引張強度は0.6 g/dと低く、脆い繊維でカード掛け等の加工に耐える物性を有するものではなかった。

【0039】窒素増加量が少なく、しかし加水分解によるナトリウム型カルボキシル基が2 m mol/gの比

較例繊維5は、引張強度は1.2 g/dで吸湿率も高いものの抗菌性がないものであった。

【0040】窒素増加量の多い比較例繊維6は、吸湿率の低いものであった。

【0041】

【実施例】

【2】実施例1で得られたNo. 2の繊維5 gを、表2に示した塩の5%水溶液1 lに温度40℃で5時間浸漬した後水洗、乾燥し、塩型の異なる繊維7～10を得た。得られた繊維の特性値を試験し表2に併記した。

【0042】

【表2】

繊維 No.	塩の種類	塩型カルボ キシル基量 (mmol/g)	吸湿率 RH65% (%)	難燃性 (LOI)	引張 強度 (g/d)	抗菌性 減菌率 (%)
7	CuSO ₄	3.4	21	34	1.4	99以上
8	ZnSO ₄	3.6	26	34	1.3	99以上
9	CaCl ₂	3.5	30	29	1.3	91
10	LiCl ₂	3.5	47	25	1.3	93

【0043】いずれの塩型の繊維も、抗菌性と難燃性を兼ね備えた高吸湿性繊維であった。

【0044】

【実施例】

【3】実施例1で得られたNo. 2の繊維1gを湿度90%の恒温室に24時間放置した後、湿度65%の恒温室に1時間放置、湿度45%の恒温室に1時間放置、湿度10%の恒温室に1時間放置することにより湿度を順に下げて、高吸放湿性繊維の放湿性能を調べた。結果を表3に示した。

【0045】

【表3】

湿度 (%)	吸湿率 (%)
90	58
65	42
45	29
10	7

【0046】この結果から、優れた放湿性能が有ることが判る。

【0047】

【実施例】

【4】MAにかえて塩化ビニリデンを使用する以外は実施例1と同様にして原料繊維II(CR二色性比0.55)を得、これを実施例1の繊維No. 2と同様に処理した。

【0048】得られた繊維は、窒素増加分3.8%、塩型カルボキシル基3.5mmol/gで相対湿度65%での吸湿率は43%、LOI29、減菌率93%、引張強度1.6g/dで、難燃性、抗菌性を兼ね備えた高吸放湿性繊維であった。

【0049】

【発明の効果】本発明の出現により、実用上問題のない繊維物性を維持しつつ、難燃性と抗菌性を兼ね備えた高吸放湿性繊維を、工業的に製造する手段を提供し得た点が本発明の特筆すべき効果である。

【0050】このようにして得られた高吸放湿性繊維は、高度に分子間が架橋されているため、吸湿しても粘着性を帯びることもなく、又、飽和吸湿した後も乾燥することによって容易に再生が出来る、繰り返し使用することが出来る。

【0051】また、難燃性と抗菌性を兼ね備えているため、汎用性が高い。さらに、繊維状であるために、不織布、編物、織物などさまざまな形態に加工出来るため、吸放湿性が求められる用途分野に広く用いられる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

識別記号

片内整理番号
7199-3B

FI

D06M 21/00

技術表示箇所

Z

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)